

DERWENT-ACC-NO: 1986-128226  
DERWENT-WEEK: 198620  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New silane(s) with good solder resistance - are silyl:aminoalkyl aniline derivs. prepd. e.g. by reacting allylamino:methyl aniline with tri:ethoxy:silane

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI SCHWEBEL KK[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0185385 (September 6, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
JP 61065891 A	April 4, 1986	N/A	009

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61065891A	N/A	1984JP-0185385	September 6, 1984

INT-CL (IPC): C07F007/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61065891A

BASIC-ABSTRACT: New silanes are of formula (I). In (I), R1 is H or opt. substd. lower alkyl such as (m)ethyl or cyanoethyl; R2 is H or (II); R3 is trimethylene chain -CH2CH2CH2- or ethylpropylamino chain -CH2CH2NHCH2CH2CH2-; and X is (m)ethoxy, or acetoxy.

Prepn. of silane of formula (III) or (III)' comprises synthesising an aromatic nitro cpd. intermediate having formula (II) or (II)' from nitrobenzyl halide and allylamine, then reducing nitro gps. selectively to amino gps., followed by adding HSiX3 in the presence of Pt catalyst.

USE/ADVANTAGE - A composite material consisting of inorganic material and organic polymer, whose surface is treated with the silane, is rigid and has good thermal resistance. Specifically, PCB prepd. from glass fabric, the surface of which is treated with a silane cpd. has good tin solder heat and chemical resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

NEW SILANE SOLDER RESISTANCE SILYL AMINOALKYL ANILINE DERIVATIVE PREPARATION  
REACT ALLYLAMINO METHYL ANILINE TRI ETHOXY SILANE

DERWENT-CLASS: A60 E11 L03

CPI-CODES: A08-M01D; E05-E01; L04-A01; N02-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

B514 B713 B720 B741 B831 G011 G012 G013 G019 G100  
H1 H100 H101 H102 H141 H142 H181 H182 L145 M210  
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M231  
M232 M233 M262 M272 M273 M281 M283 M311 M312 M313  
M321 M322 M332 M342 M361 M373 M381 M383 M391 M411  
M510 M520 M531 M532 M540 M710 M903 Q130 Q454 Q467

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 5015P; 5015U ; 5214U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0011 0034 0205 0130 0228 2049 2050 2051 2065 2199 2202 2204 2207  
2214 2307 2600 2607 2628 3252 2740

Multipunch Codes: 014 03& 07- 15& 19& 229 24- 248 250 263 273 278 279 282 283  
303 308 309 331 360 441 54& 541 545 551 560 566 597 600 623 627 628 689 693 723  
724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-054807

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-65891

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月4日

C 07 F 7/18

B-7118-4H

審査請求 未請求 発明の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 新規なシラン化合物およびその製造法

⑮ 特 願 昭59-185385

⑯ 出 願 昭59(1984)9月6日

⑰ 発 明 者 田 井 繁 好 守山市小島町515番地 旭シユエーベル株式会社内

⑱ 出 願 人 旭シユエーベル株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑲ 代 理 人 弁理士 清 水 猛

## 明 細 書

## 1 発明の名称

新規なシラン化合物およびその製造法

## 2 特許請求の範囲

## (1) 下記一般式(I)

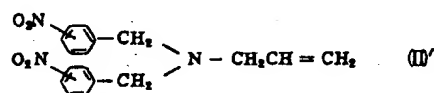
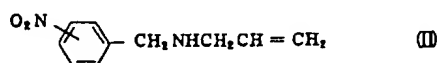


(式中、R<sup>1</sup>は水素、またはメチル基、エチル基、シアノエチル基などの置換基を有するか、あるいは有しない低級アルキル基、R<sup>2</sup>は水素、またはR<sup>1</sup>HN-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-基、R<sup>2</sup>はトリメチレン鎖-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、

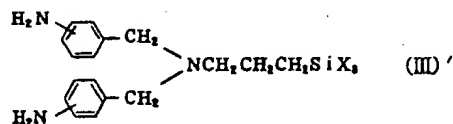
またはエチルプロピルアミノ鎖-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、Xはメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基のいずれかの基を表わす。)

で示される新規なシラン化合物。

(2) ニトロベンジルハライドとアリルアミンより、下式(II)または(II')



の構造を有する芳香族ニトロ化合物中間体を合成し、次いでニトロ基のみを選択的に還元してアミノ基とした後、白金系触媒の存在下にHSiX<sub>3</sub>を付加させることを特徴とする下式(III)または(III')



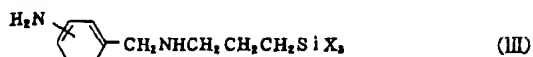
(式中、Xはメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基のいずれかの基を表わす。)

で示されるシラン化合物の製造法。

(3) ニトロベンズアルデヒドと3-アミノプロピルトリアルコキシシランまたはN-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランより、下式(IV)または(V)



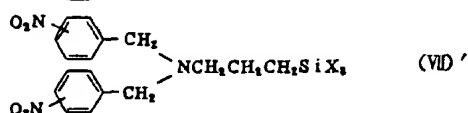
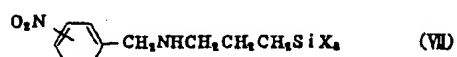
の構造を有するシラン塩を形成させ、次いで脱水剤の存在下にニトロ基およびアゾメチン鎖を同時に、または段階的に還元することを特徴とする下式 (III) または (VI)



(式中、Xはメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基のいずれかの基を表わす。)

で示されるシラン化合物の製造法。

(4) ニトロベンジルハライドと3-アミノプロピルトリアルコキシシランより、下式 (VII) または (VII')



高まりつつある。例えば、ICの高集積化による発熱量の増大は、プリント配線基板の一層の耐熱性への要求となつて現われてきた。プリント配線基板として使用されているものの中で、ガラス織物を芯材とし、これにエポキシ樹脂を含浸、硬化させてつくる積層板の耐熱性は、ガラス繊維の表面処理に用いるシランカップリング剤の性能に依存することが大きい。

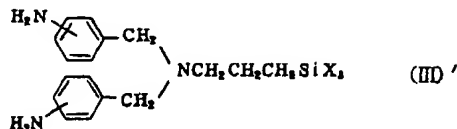
(発明が解決しようとする問題点)

耐熱性の劣つた積層板は、その加工工程、すなわち、エッチング、水洗い、穿孔、有機溶剤による洗浄、ハンダづけ工程等の途上、種々の欠点が発露してくる。例えば、ハンダヒュージング工程で高温環境下に置かれた場合、耐熱性の悪い積層板は、形が歪んだり、表面に多数のふくれが発生し、また、ガラス繊維と樹脂が剝離する等、実用上著しい障害が生ずる。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、製造工程においても完成製品においても、上記した欠点の現われない耐熱性を有

の構造を有する化合物を合成し、次いで脱水剤の存在下にニトロ基を還元することを中心とする下式 (III) または (III')



(式中、Xはメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基のいずれかの基を表わす。)

で示されるシラン化合物の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

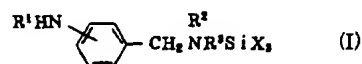
本発明は、新規なシラン化合物およびその製造法に関するものであり、さらに詳しくは、芳香族アミンを官能基として有するシランカップリング剤およびその製造法に関するものである。

(従来の技術)

近年、エレクトロニクス業界における急速な技術的進歩とともに、その関連する材料への要求が

するプリント配線基板を得るため、新構造を有する多数のシラン化合物を合成し、評価検討を行なった結果、優れた性能を有するシラン化合物を見出すことができた。

本発明になるシラン化合物は、一般式 (I)



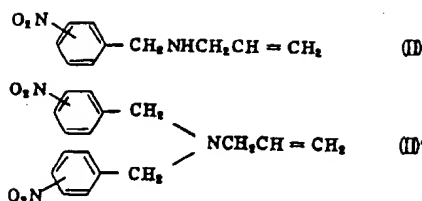
で示される。上記一般式において、 $\text{R}^1$ は水素、またはメチル基、エチル基、シアノエチル基などの置換基を有するか、あるいは有しない低級アルキル基、 $\text{R}^2$ は水素、または  $\text{R}^1\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  基、

$\text{R}^2$ はトリメチレン鎖  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、またはエチルプロピルアミノ鎖  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  を表わし、Xはメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基のいずれかの基を表わす。芳香環に結合する  $-\text{NR}^1$  基および  $-\text{CH}_2\text{NR}^2\text{SiX}_3$  基に関して、オルト、メタ、パラの3種の異性体が可能である。

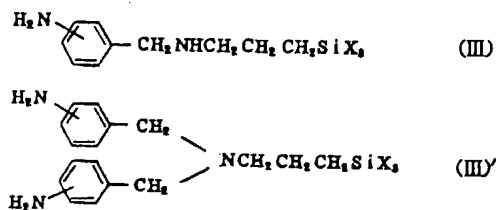
本発明の上記化合物は、下記の3通りの方法によつて製造される。

第一の方法は、ニトロベンジルハライドとアリ

ルアミンより、下式 (II) または (II)'



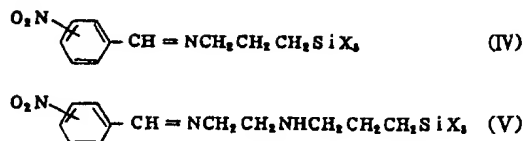
の構造を有する芳香族ニトロ化合物中間体を合成し、次いでニトロ基のみを選択的に還元してアミノ基とした後、白金系触媒の存在下に  $\text{HSiX}_3$  を付加させる方法である。該方法で得られるシラン化合物の構造は、下式 (III) または (III)' で示される。



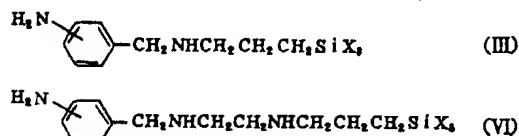
(式中、X は前記と同じ)

第2の方法は、ニトロベンズアルデヒドと3-アミノプロピルトリアルコキシシランまたはN-

2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランとより、下式 (IV) または (V)

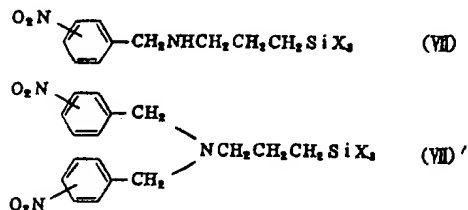


の構造を有する中間体を合成し、次いで脱水剤の存在下にニトロ基およびアゾメチン鎖を同時に、または段階的に還元する方法である。該方法で得られるシラン化合物の構造は、下式 (III) または (VI) で示される。



(式中、X は前記と同じ)

本発明のシラン化合物を製造する第3の方法は、ニトロベンジルハライドと3-アミノプロピルトリアルコキシ(もしくはアセトキシ)シランより、下式 (VII) または (VII)'



(式中、X は前記と同じ)

の構造を有する化合物を合成し、次いで脱水剤の存在下にニトロ基を還元する方法であり、得られるシラン化合物は、式 (III) または (III)' で示されるものである。式 (III), (III)' で示されるシラン化合物が反応生成物中に混合して含まれている場合においても、シランカップリング剤としての性能に大差がないときには、これらの成分を分離することなく使用することができる。

前記第1および第3の方法において使用するニトロベンジルハライドとしては、ニトロベンジクロライドまたはニトロベンジブロマイドのバラ、メタ、オルト異性体が好適である。場合によつては、ニトロベンジアイオダイドも使用する

ことができるが、價格的に不利である。

ニトロベンジルハライドとアリルアミンの反応は、通常、有機溶媒中、室温から100℃の温度範囲で容易に進行し、1~10時間で完結する。アリルアミンをニトロベンジルハライドに対して大過剰(5倍モル以上、好ましくは10倍モル以上)用いることによつて、ニトロベンジルハライドの転化率を100%とすることができ、このような原料の仕込比においては、反応生成物中の2級アミン(II)の量は、3級アミン(II)'に比べて圧倒的に多く(95%以上)、特に分離操作を行わない場合でも、最終的に得られるシラン化合物は、実質的に式 (III) の構造のものである。反応生成物から未反応のアリルアミンを蒸留によつて回収し、次の反応に再び使用することができる。蒸留後の残液には、生成物およびアリルアミンの塩酸塩が含まれ、アルカリで中和した後、抽出および蒸留などの操作を経て、95%以上の(II)と5%以下の(III)を含む中間体を得られる。

次に、上記中間体を錫、もしくは塩化錫と塩酸

の混合試薬、または鉄、塩化鉄と塩酸の混合試薬など、不飽和結合を還元することなく、ニトロ基のみを還元してアミノ基にすることができる還元剤を用いて、芳香族アミン中間体とする。

白金系触媒の存在下に、上記芳香族アミン中間体の不飽和結合部にシランを付加させる反応は、有機溶媒の存在下または不存在下に反応液を加熱することによつて行わせる。白金系触媒としては塩化白金酸が最も好ましいが、白金や酸化白金も用いることができる。

第2の方法における中間体(IV)、(V)の還元は、モレキュラーシーブ、ゼオライト、無水硫酸カルシウム、無水硫酸マグネシウム等の脱水剤の存在下に行う。ニトロ基の還元によつて生成する水がアルコキシシランまたはアセトキシシランを加水分解させ、溶媒に不溶の縮合物を生成するからである。アゾメチン鎖に比べてニトロ基が容易に還元される方法においては、第1段の反応として、脱水剤の存在下に温和な条件でニトロ基のみを還元し、次いで完全に水分を除去した後、より高温

用することによつて反応は完結し、得られる生成物の中には、生成物と等モルの未反応シランが含まれるが、そのまゝ還元反応を行い、混合組成物としてシランカップリング剤の用途に供することができる。

本発明の新規なシラン化合物は、シランカップリング剤として無機材、例えば、ガラス、シリカ、アルミナ、タルク、カオリンクレー、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸バリウム、シラス、水酸化アルミニウム、ゼオライト、酸化チタン、アスベスト、窒化珪素など天然に産する鉱物、人工的に合成される単一組成物などの表面に処理される。

#### (発明の効果)

本発明のシラン化合物で表面処理された無機材と有機高分子とよりなる複合材は、一般に強固で、耐熱性に優れた性能を有する。

特に、本発明のシラン化合物で表面処理されたガラス織物から作られるプリント配線基板は、ヘンダ耐熱性および耐薬品性に優れており、エレクトロニクス業界の高い要請に応えられるものであ

る。第2段反応によりアゾメチン鎖を還元するのが有利である。水分の共存下に苛酷な反応を行わせると、アルコキシシランまたはアセトキシシランが加水分解され、縮合物を生成し易い。反応は脱水された原料、生成物の双方を溶解する有機溶媒中で、好ましくはメタノール、エタノール等の低級アルコール中で行う。還元方法は、貴金属系触媒を使用する水素添加反応が好ましく、還元剤を使用する還元においては、アルコキシシランまたはアセトキシシランが分解され易い欠点がある。

第3の方法において使用する脱水剤は、前記第2の方法において使用する脱水剤と同種のものである。

また、第3の方法においては、反応によつて生成する塩化水素の捕捉剤としてトリエチルアミンなどの強塩基を用いなければ、反応は途中で停止してしまう。もし、原料として使用するアミノ基を有するシランが、シランカップリング剤として著しく劣悪な性能のものでなければ、上記原料シランをニトロベンジルハライドの2倍モル以上使

る。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例によつてさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

1 Lのフラスコにアリルアミン14.5 g、トリエチルアミン52.6 gを混合し、該混合液にp-ニトロベンジルクロライド82.9 gをテトラヒドロフラン268 gに溶解した溶液を攪拌しながら少しずつ滴下した。滴下後、窒素気流中、水浴下20~30℃の温度で15.5時間攪拌を続けて反応させた。反応後、反応液をロータリーエボレーターに入れ、30℃で未反応のアリルアミンを蒸発させ、約220 mlの残液を得た。これを220 mlの水に溶解させ、340 mlの酢酸エチルにより4回にわたつて回分抽出を行い、再びロータリーエボレーターにより酢酸エチルを蒸発させ、97.3 gの反応生成物を得た。該生成物を重水素で置換し、テトラメチルシラン(TMS)を添加した。クロロホルムに溶解し、核磁気共鳴分析

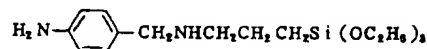
器(NMR)で分析し、第1図のチャートを得た。

次に、該反応生成物96.3gをエタノール200gの入った2Lのフラスコに溶解し、塩化第一錫(2水塩)376gをエタノール380gに溶かした液を氷水で冷却しつつ約1時間で滴下した。次に、35%塩酸430mlを約45分間で滴下し、滴下終了後、13時間室温で反応を行なつた。反応終了後、反応液(約1.4L)を水3.6Lで希釈し、5Nのカセイソーダ水溶液で中和した(pH+11)。この中和液を数回に分けて酢酸エチルで抽出し、抽出液をロータリーエバポレーターに入れ、酢酸エチルを蒸発させ、計68.5gの生成物を得た。該生成物のNMRチャートを第2図に示した。

次に、該生成物64.8g、トリメトキシシラン58.7gを混合し、約0.05gの塩化白金酸を添加し、120℃でトリメトキシシランを還流させつつ、3.5時間反応させた。得られた新規なシラン化合物をNMRで測定し、第3図のチャートを得た。チャートの中の $\delta+3.5$ ppmの大きなピーク

30℃になつたが、概して20~25℃を保つた。

反応終了後、伊過によりモレキュラーシーブを取り除き、代りに新しいモレキュラーシーブを入れ、一夜放置した。再びモレキュラーシーブを除去し、酸化白金を耳かき一杯加えて、10kg/cm<sup>2</sup>Gの水素加圧下、85℃で9時間反応させた。反応液を冷却後、触媒および少量の固形物を伊過によつて除去した。反応液は暗褐色のやや粘性を帯びた液体であり、反応液の一部を取り出し、エタノールを蒸発させ、生成物をNMRで分析した結果(第5図)、生成物は下記の構造の化合物であることが判つた。



該生成物の分析はNMRで行なつた。原料のエトキシシランは反応の過程で溶媒として使用したメタノールによつて置換されるため、メトキシ基の吸収のみ $\delta+3.5$ (ppm)付近にみられる。

#### 実施例3

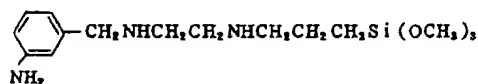
m-ニトロベンズアルデヒド15.1gを脱水メ

は、溶媒として使用したメタノールのメチル基の3個の水素原子に基づくものである。

#### 実施例2

p-ニトロベンズアルデヒド15.1gを脱水メタノール100mlに溶解し、該溶液に3-アミノプロピルトリエトキシシラン22.1gを少しずつ滴下し、滴下終了後、室温で1時間攪拌し、反応させた。反応は定量的に進行し、シッフ塩と等モルの水が生成する。反応液中の生成水を除去するため、600℃で焼成したモレキュラーシーブ約50gを投入し、一夜攪拌を続けた。反応液の一部を取り出し、ロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させた淡黄色の残液をNMRで分析したところ、第4図に示すチャートを得た。アゾメチン結合の1個の水素に基づく吸収は最左端に現われる( $\delta+7.8$ ppm)。次に、モレキュラーシーブを伊過によつて取り除き、新しいモレキュラーシーブ50gと酸化白金を耳かき一杯添加し、オートクレーブを用い、水素加圧10kg/cm<sup>2</sup>Gで8時間反応させた。反応温度は発熱によつて一時的に

メタノール100mlに溶解し、該溶液にN-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン22.2gを少しずつ滴下し、滴下後室温で1時間反応させ、シッフ塩を生成させた。該シッフ塩を実施例2と同様の反応および分離操作を繰り返して、下記の化合物を得た。

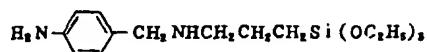


#### 実施例4

p-ニトロベンジルブロマイド17.2g、3-アミノプロピルトリエトキシシラン33.2gを脱水エタノール50gに溶解させ、約78℃でエタノールを還流させつつ、5時間反応させた。遊離したブロムを硝酸銀で滴定したところ、収率は約90%であつた。

次に、反応液に酸化白金を耳かき一杯とモレキュラーシーブ5A(脱水剤)を10g加え、オートクレーブ中、10kg/cm<sup>2</sup>Gの水素加圧下、60℃で9時間反応させた。

反応液は暗褐色の粘性のある液体であり、これの一部臭化カリ結晶板に塗布して乾燥し、赤外分光分析でニトロ基の吸収を検べたところ、ニトロ基の存在は認められなかつた。反応液中に含まれる組成物は、未反応の3-アミノプロピルトリエトキシシランと、これと等モルの下記の化合物である。



#### 実施例 5

実施例 1～4 で得られた種々のシランカップリング剤および比較薬剤を、下記の方法でガラス織物に処理した。

シランカップリング剤を水に溶解させ0.5重量%の水溶液をつくり、該水溶液に酢酸を加えてpHを5に調整した(処理液)。

上記処理液に厚さ0.18mmのガラス織物〔旭シユエーベル(株)製7628〕を浸漬し、次いでガラス織物に対し約30%の処理液保持率になるように脱液した後、120℃の熱風によつて乾燥し

た。

また、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂AER711-EK80〔旭化成工業(株)製〕100部、N,N'-ジメチルホルムアミド9.3部、メチルセロソルブ9.3部、ジシアンジアミド2.0部、N,N'-ジメチルベンジルアミン0.17部を配合してエポキシワニスを調製した。

該ワニスを前記シランカップリング剤で処理したガラス織物に含浸、乾燥して樹脂分45%のブリブレグをつくつた。次に、該ブリブレグを8枚重ね、その両表層に厚さ35μの銅箔を張りつけて、175℃で60分間、30kg/cm<sup>2</sup>Gで加圧し一体に成形し、厚さ1.6mm銅箔積層板をつくつた。さらに、エッチング液で銅箔の一部をエッチアウトして、水洗、風乾して試験用積層板とした。

種々のシランカップリング剤で処理したガラス織物からつくられた上記試験用積層板について、樹脂の含浸性、ハンダ耐熱性、耐薬品性、電気特性を測定し、シランカップリング剤の性能評価を行ない、その結果を表1に示した表1中、比較例

のシランカップリング剤は下記のとおりである。

#### 比較例 1

(γ-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン

#### 比較例 2

3-アミノプロピルトリエトキシシラン

表 1

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
※1 樹脂の含浸性	○	○	○	○	△	×
※2 煮沸後のハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
※3 耐トリクロレン性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	少し膨潤	少し膨潤
※4 耐塩化メチレン性	・	・	・	・	膨潤	膨潤
※5 電気特性	誘電率 4.7	4.0	4.8	4.7	5.0	5.0
	誘電正接 0.015	0.016	0.015	0.014	0.021	0.022
	表面抵抗 2.0 × 10 <sup>11</sup> Ω	2.1	2.0	1.9	1.2	1.1



- ※1 樹脂の含浸性の良否を目視により判定した。 有る。  
良好(○)、やや良好(△)、不良(×)
- ※2 JIS-C-6481の半田耐熱性に準じ、プレッシャーツッカー(PC)で、120℃で2.5時間、3.0時間、3.5時間熱処理後、260℃の半田面に1分間浮かべ、フクレの発生の有(×)、無(○)を調べた。
- ※3 JIS-C-6481の耐トリクレン性試験に準じ、20℃のトリクレンに20分間浸漬した後の表面状態を調べた。
- ※4 JIS-C-6481の耐トリクレン性試験に準じ、20℃の塩化メチレンに20分間浸漬した後の表面状態を調べた。
- ※5 JIS-C-6481に準ずる。

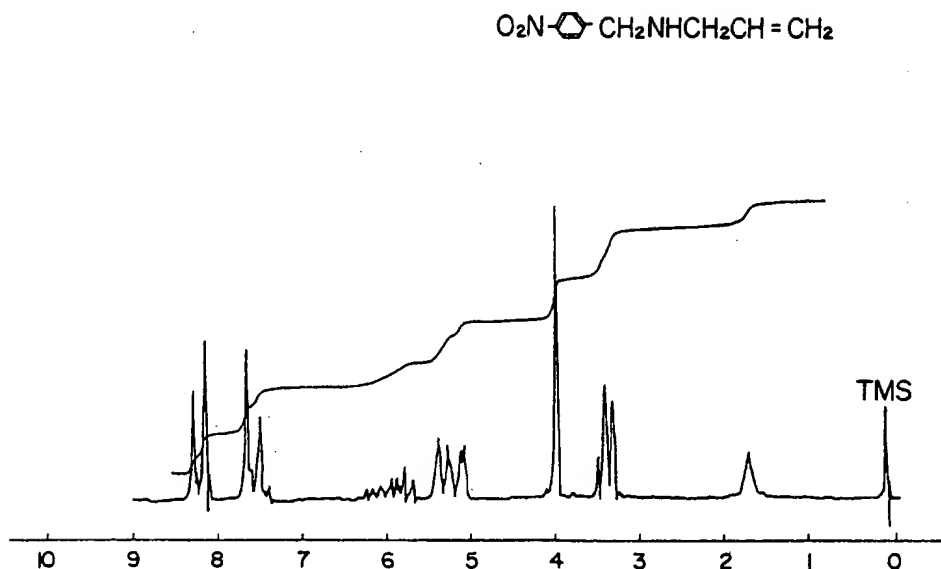
代理人 清水



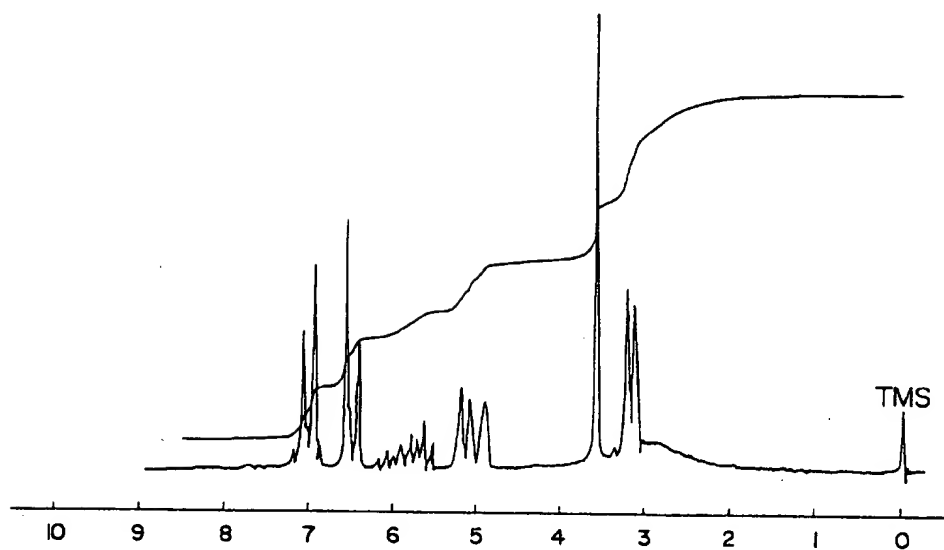
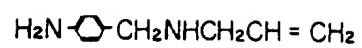
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は実施例1の第1段反応生成物のNMRチャート、第2図は実施例1の第2段反応生成物のNMRチャート、第3図は実施例1で得られたシラン化合物のNMRチャート、第4図は実施例2の第1段反応生成物のNMRチャート、第5図は実施例2で得られた化合物のNMRチャートで

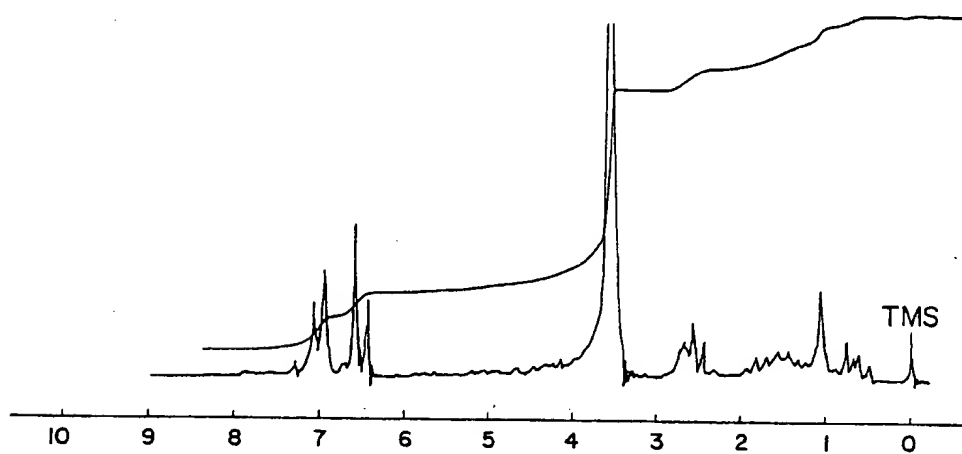
#### 第1図



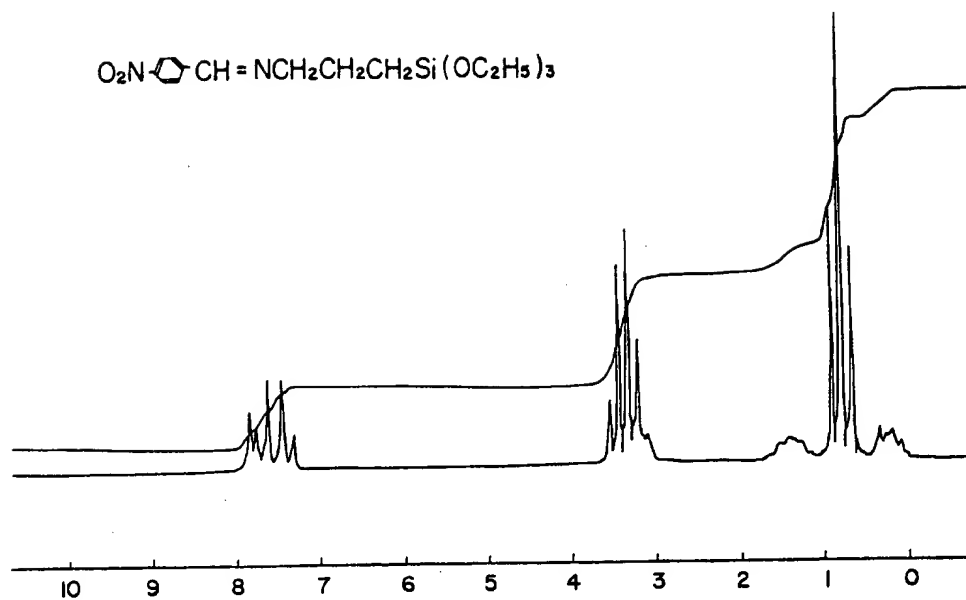
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

